

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月15日
Date of Application:

出願番号 特願2002-331684
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-331684]

出願人 テクノポリマー株式会社
Applicant(s):

2003年12月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

【書類名】 特許願

【整理番号】 308217

【提出日】 平成14年11月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 51/04

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区京橋 1 丁目 1 8 番 1 号 テクノポリマー株式会社内

 【氏名】 川上 和美

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区京橋 1 丁目 1 8 番 1 号 テクノポリマー株式会社内

 【氏名】 住本 典史

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区京橋 1 丁目 1 8 番 1 号 テクノポリマー株式会社内

 【氏名】 馬渡 政明

【特許出願人】

 【識別番号】 396021575

 【氏名又は名称】 テクノポリマー株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100087778

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 丸山 明夫

 【電話番号】 052-859-1254

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 002118

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) 成分 3 0 ～ 9 0 質量%と、(B) 成分 1 0 ～ 7 0 質量%の、合計 1 0 0 質量部（但し、 $(A) + (B) = 1 0 0$ 質量%）に対して、(C) 成分 0 . 0 1 ～ 5 質量部を含有することを特徴とする白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

(A) 成分；ゴム質重合体 (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、又は芳香族ビニル化合物及びこれと共重合可能な他のビニル系単量体からなる単量体成分を重合して得られるゴム強化共重合樹脂 (a 1)、又は該ゴム強化共重合樹脂 (a 1) とビニル系単量体の (共) 重合体 (a 2) との組成物からなり、ゴム質重合体 (a) の含有量が 0 . 5 ～ 6 0 質量%である、ゴム強化熱可塑性樹脂、

(B) 成分；(メタ) アクリル酸エステル (b 1) 6 0 ～ 1 0 0 質量%と他の共重合可能なビニル系単量体 (b 2) 0 ～ 4 0 質量% ($b 1 + b 2 = 1 0 0$ 質量%) を重合して得られるアクリル系樹脂、

(C) 成分；黒色系物質。

【請求項 2】 (A) 成分 3 0 質量%～7 0 質量%未満、(B) 成分 3 0 質量%越～7 0 質量%である請求項 1 記載の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の (A) 成分 3 0 ～ 9 0 質量%、請求項 1 記載の (B) 成分 9 ～ 6 5 質量%、及び下記 (D) 成分 1 ～ 6 5 質量%の、合計 1 0 0 質量部（但し、 $(A) + (B) + (D) = 1 0 0$ 質量%）に対して、請求項 1 記載の (C) 成分 0 . 0 1 ～ 5 質量部を含有することを特徴とする白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

(D) 成分；マレイミド系 (共) 重合体（但し、(B) 成分を除く）及び／又は芳香族ポリカーボネート樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー光照射によって鮮明なマーキングを成形体の表面に現出することができ、且つ外観性、耐衝撃性、及びレーザーマーキングの耐久認識性に優れる成形体を与える、白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、熱可塑性樹脂製の成形体にレーザー光を照射することにより、照射部分を黒色あるいは白色に変色する技術が知られている（特公昭 6 2 - 5 9 6 6 3 号公報、特表平 1 0 - 5 0 1 0 1 4 号公報等）。このようなレーザーマーキング技術は、タンポ印刷等に比べて低コストであり、且つ文字の耐久認識性等の点でも優れているため、キーボードのキートップへの印字や、F A X パネルの文字印字等に使用されている。

特開 2 0 0 1 - 1 3 9 7 5 8 号公報には、レーザーマーキングによりキーボードのキートップに白文字を形成するレーザーマーキング用熱可塑性樹脂材料が開示されているが、これには、キータッチによる使用回数が多くなるにつれて白文字形成部の表面が潰れて認識しにくくなるという問題点があった。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 1 3 9 7 5 8 号公報。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、白文字形成等の鮮明なレーザーマーキングを成形体の表面に現出することができ、且つ、外観性、耐衝撃性、及びレーザーマーキングの耐久認識性に優れる成形体を与える、白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記 [1] 、 [2] 、 [3] の構成の熱可塑性樹脂組成物が提供されて、本発明の上記の目的が達成される。

[1] 下記の (A) 成分 3 0 ~ 9 0 質量%と、(B) 成分 1 0 ~ 7 0 質量%の、合計 1 0 0 質量部 (但し、 $(A) + (B) = 1 0 0$ 質量%) に対して、(C) 成分 0 . 0 1 ~ 5 質量部を含有することを特徴とする白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

(A) 成分；ゴム質重合体 (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、又は芳香族ビニル化合物及びこれと共重合可能な他のビニル系単量体からなる単量体成分を重合して得られるゴム強化共重合樹脂 (a 1)、又は該ゴム強化共重合樹脂 (a 1) とビニル系単量体の (共) 重合体 (a 2) との組成物からなり、ゴム質重合体 (a) の含有量が 0 . 5 ~ 6 0 質量%である、ゴム強化熱可塑性樹脂、

(B) 成分；(メタ) アクリル酸エステル (b 1) 6 0 ~ 1 0 0 質量%と他の共重合可能なビニル系単量体 (b 2) 0 ~ 4 0 質量% ($b 1 + b 2 = 1 0 0$ 質量%) を重合して得られるアクリル系樹脂、

(C) 成分；黒色系物質。

【0 0 0 6】

[2] (A) 成分 3 0 質量% ~ 7 0 質量%未満、(B) 成分 3 0 質量%越 ~ 7 0 質量%である前記 [1] 記載の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

[3] 前記 [1] 記載の (A) 成分 3 0 ~ 9 0 質量%、前記 [1] 記載の (B) 成分 9 ~ 6 5 質量%、及び下記 (D) 成分 1 ~ 6 5 質量%の、合計 1 0 0 質量部 (但し、 $(A) + (B) + (D) = 1 0 0$ 質量%) に対して、前記 [1] 記載の (C) 成分 0 . 0 1 ~ 5 質量部を含有することを特徴とする白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。

(D) 成分；マレイミド系 (共) 重合体 (但し、(B) 成分を除く) 及び／又は芳香族ポリカーボネート樹脂。

【0 0 0 7】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の (A) 成分であるゴム強化熱可塑性樹脂は、

(1) ゴム質重合体 (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、又は芳香族ビ

ニル化合物及びこれと共重合可能な他のビニル系単量体からなる単量体成分（シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物など）を重合して得られるゴム強化共重合樹脂（a 1）、

又は、

（2）上記ゴム強化共重合樹脂（a 1）と、ゴム質重合体（a）の非存在下に上記単量体成分のみを（共）重合して得られる（共）重合体（a 2）（例えばスチレンーアクリロニトリル共重合体など）と、の組成物、

である。ゴム質重合体（a）の含有量は 0.5～60 質量%の範囲である。

なお、上記（共）重合体（a 2）は、上記ゴム強化共重合樹脂（a 1）と混合して使用する方法に限るものでなく、例えば、本発明の熱可塑性樹脂組成物の混合工程で各成分とともに混合して使用する方法でもよい。（共）重合体（a 2）の混合方法は、特に限定されるものでない。

【0008】

本発明の（A）成分に使用されるゴム質重合体（a）としては、

（1）ジエン系ゴム質重合体として、例えば、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ブタジエンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体などが挙げられる。

また、

（2）非ジエン系ゴム質重合体として、例えば、エチレンー α -オレフィン共重合体、エチレンー α -オレフィンー非共役ジエン共重合体などのエチレンー α -オレフィン系ゴム質重合体、スチレンーブタジエン（ブロック）共重合体の水素添加物、スチレンーイソプレン（ブロック）共重合体の水素添加物、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体の水素添加物、ブタジエンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体の水素添加物、その他のブタジエン系（共）重合体の水素添加物、スチレンーブタジエンランダム共重合体の水素添加物などのジエン系重合体の水素添加物、シリコン系ゴム、アクリル系ゴムなどが挙げられる。

本発明の（A）成分に使用されるゴム質重合体（a）は、1 種単独で使用する

ことも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0 0 0 9】

前記ゴム強化共重合樹脂 (a 1) を、ゴム質重合体 (a) の存在下に乳化重合で得る場合に於いて、使用されるゴム質重合体 (a) の平均ゴム粒径は、成形品表面外観及び耐衝撃性の観点から、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.12 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。

本発明の (A) 成分中のゴム質重合体 (a) の量は、 $0.5 \sim 60$ 質量%、好ましくは $1 \sim 50$ 質量%、更に好ましくは $5 \sim 40$ 質量%である。本発明の (A) 成分中のゴム質重合体 (a) の量が 0.5 質量%未満では耐衝撃性が低下し、一方、 60 質量%を超えた場合は剛性が劣る。

本発明の (A) 成分が前記ゴム強化共重合樹脂 (a 1) と前記 (共) 重合体 (a 2) との組成物である場合に於ける該 (A) 成分は、ゴム含有量の多い (例えばゴム含有量 $20 \sim 70$ 質量%の) ゴム強化共重合樹脂 (a 1) を製造し、それに前記 (共) 重合体 (a 2) を混合することで、目的のゴム含有量の (A) 成分として得ることができる。

【0 0 1 0】

本発明の (A) 成分に用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、メチルー α -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、 $1,1$ -ジフェニルスチレン、 N,N -ジエチルー p -アミノメチルスチレン、 N,N -ジエチルー p -アミノエチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、モノクロルスチレン、ジクロロスチレン等の塩素化スチレン、モノブロモスチレン、ジブロモスチレン等の臭素化スチレン、モノフルオロスチレン等が挙げられる。これらのうち、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンが好ましい。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

前記ゴム強化共重合樹脂 (a 1) 中の芳香族ビニル化合物の含有量は、単量体成分中に、好ましくは $10 \sim 100$ 質量%、更に好ましくは $15 \sim 80$ 質量%、特に好ましくは $45 \sim 70$ 質量%である。

【0011】

上記グラフト重合の際に必要な応じて用いられる芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル系単量体としては、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系化合物、官能基を有するビニル系単量体などが挙げられる。好ましくは、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル及びマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも一種である。

【0012】

ここで、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらのうち、アクリロニトリルが好ましい。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0013】

また、マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、 α , β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物等が挙げられる。これらのうち、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。また、これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、マレイミド系化合物を導入する他の方法としては、例えば、無水マレイン酸を共重合し、その後イミド化する方法でもよい。

【0014】

また、(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステルや、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸

ベンジル等のメタクリル酸エステルが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルが好ましい。更に好ましくはメタクリル酸メチルである。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0015】

また、官能基を有するビニル系単量体としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ビニルオキサゾリン等が挙げられる。これらの官能基含有ビニル単量体を共重合することで、他の熱可塑性樹脂との界面密着性（相溶性）を高めることができる。

【0016】

なお、前記ゴム強化共重合樹脂（a1）中に於ける芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル系単量体のうち、シアン化ビニル化合物の使用量は、単量体成分中に、好ましくは1～50質量%、さらに好ましくは2～40質量%、特に好ましくは5～30質量%である。

【0017】

また、（メタ）アクリル酸エステルを使用する場合は、単量体成分中に、好ましくは5～88質量%、さらに好ましくは10～80質量%、特に好ましくは15～75質量%である。

【0018】

前記（共）重合体（a2）は上記に示したビニル系単量体の（共）重合体であり、好ましい単量体としては前記ゴム強化共重合樹脂（a1）と同様に、芳香族ビニル化合物、又は芳香族ビニル化合物及びこれと共重合可能な他のビニル系単量体である。ビニル系単量体（芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル）の好ましい使用量、好ましいビニル系単量体、ビニル系単量体の例示は前記ゴム強化共重合樹脂（a1）と同様である。

【0019】

本発明の（A）成分であるゴム強化熱可塑性樹脂のグラフト率は、好ましくは20～200質量%、更に好ましくは30～150質量%である。グラフト率が

20質量%未満では、前記ゴム質重合体(a)の添加効果が充分発揮されず、充分な耐衝撃強度が得られない。一方、200質量%を超えると、成形加工性が低下する。

上記グラフト率は、前記ゴム質重合体(a)、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤などの種類や量、さらに重合時間、重合温度などを変えることにより、容易に調整することができる。

ここで、グラフト率(質量%)は、ゴム強化熱可塑性樹脂1g中のゴム成分質量をx、メチルエチルケトン不溶分質量をyとすると、次式により求められた値である。

$$\text{グラフト率(質量\%)} = [(y - x) / x] \times 100$$

【0020】

また、本発明の(A)成分であるゴム強化熱可塑性樹脂のメチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃、ジメチルホルムアミド中で測定)は、0.2~1.0dl/g、好ましくは0.3~1.0dl/g、更に好ましくは0.3~0.8dl/gである。この極限粘度 $[\eta]$ が0.2dl/g未満であると耐衝撃性が劣り、一方1.0dl/gを超えると成形品表面外観が劣る。上記の極限粘度 $[\eta]$ は、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤などの種類や量、さらに重合時間、重合温度などを変えることで、容易に制御することができる。

【0021】

前記ゴム強化共重合樹脂(a1)は、前記ゴム質重合体(a)の存在下に、上記のような芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分を、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などでラジカルグラフト重合を行って製造することができる。好ましくは、乳化重合である。この際、乳化重合には、重合開始剤、連鎖移動剤(分子量調節剤)、乳化剤、水などが用いられる。

なお、前記ゴム強化共重合樹脂(a1)を製造するのに用いる前記ゴム質重合体(a)及び単量体成分は、前記ゴム質重合体(a)全量の存在下に単量体成分を一括添加して重合してもよく、分割もしくは連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で重合してもよい。また、前記ゴム質重合体(a)の全量または一部を重合途中で添加して重合してもよい。

【0 0 2 2】

前記の重合開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシモノカーボネート等が挙げられる。

【0 0 2 3】

前記の連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン、テトラエチルチウラムスルフィド、アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコール等が挙げられる。

【0 0 2 4】

前記の乳化剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、ロジン酸塩、リン酸系等のアニオン系界面活性剤が挙げられる。

【0 0 2 5】

前記の乳化重合では、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによってゴム強化共重合樹脂 (a 1) の粉末が得られる。この凝固剤としては、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム等の無機塩、あるいは硫酸、塩酸等の酸を用いることができる。これらの凝固剤のうち、硫酸が好ましい。

【0 0 2 6】

前記ゴム質重合体 (a) の存在下に前記ビニル系単量体からなる単量体を重合して得られる前記ゴム強化共重合樹脂 (a 1) には、前記単量体が前記ゴム質重合体 (a) にグラフトした (共) 重合体と、前記単量体が前記ゴム質重合体 (a) にグラフトしていない未グラフト成分 (前記単量体の (共) 重合体) と、が含まれる。

前記 (共) 重合体 (a 2) を製造する際の重合方法としては、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等が挙げられる。

【0 0 2 7】

本発明の (B) 成分は、(メタ) アクリル酸エステル (b 1) 6 0 ~ 1 0 0 質量%と他の共重合可能なビニル系単量体 (b 2) 0 ~ 4 0 質量% (b 1 + b 2 = 1 0 0 質量%) を重合して得られるアクリル系樹脂である。

【0 0 2 8】

上記 (メタ) アクリル酸エステル (b 1) としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステルや、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 s e c - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸エステルが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルが好ましい。更に好ましくはメタクリル酸メチルである。また、これらは 1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0 0 2 9】

前記他の共重合可能なビニル系単量体 (b 2) としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物、更には、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、オキサゾリン基等の官能基を有するビニル系単量体等が挙げられる。

【0 0 3 0】

上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α - メチルスチレン、o - メチルスチレン、p - メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、メチル - α - メチルスチレン、t - ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1 - ジフェニルスチレン、N, N - ジエチル - p - アミノメチルスチレン、N, N - ジエチル - p - アミノエチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン等の塩素化スチレン、モノプロ

モスチレン、ジブロモスチレン等の臭素化スチレン、モノフルオロスチレン等が挙げられる。これらのうち、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンが好ましい。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0031】

前記シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらのうち、アクリロニトリルが好ましい。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0032】

前記マレイミド系化合物としては、マレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -ブチルマレイミド、 N -フェニルマレイミド、 N -(2-メチルフェニル)マレイミド、 N -(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、 N -シクロヘキシルマレイミド、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物等が挙げられる。これらのうち、 N -フェニルマレイミド、 N -シクロヘキシルマレイミドが好ましい。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。尚、マレイミド系化合物を導入する他の方法としては、例えば、無水マレイン酸を共重合し、その後イミド化する方法でもよい。

【0033】

前記官能基を有するビニル系単量体としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ビニルオキサゾリン等が挙げられる。これらの官能基含有ビニル単量体を共重合することで、他の熱可塑性樹脂との界面密着性（相溶性）を高めることができる。

前記他の共重合可能な単量体（b2）としては、好ましくは（メタ）アクリル酸である。

【0034】

前記他の共重合可能な単量体（b2）としては、芳香族ビニル化合物のみであってもよいが、好ましくは、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、及びマレイミド系化合物から選ばれる少なくとも2種である。更に好ましくは、芳香

族ビニル化合物と、シアン化ビニル化合物及び／又はマレイミド系化合物と、の組み合わせである。

【0035】

本発明の（B）成分であるアクリル系樹脂を形成するために用いる（メタ）アクリル酸エステル（b 1）の使用量は、前記他の共重合可能なビニル系単量体（b 2）の全量を 1 0 0 質量%とすると、好ましくは 6 0 ～ 1 0 0 質量%、より好ましくは 6 5 ～ 1 0 0 質量%、更に好ましく 7 0 ～ 9 9 質量%である。なお、残部は（メタ）アクリル酸エステル以外の他のビニル系単量体である。（メタ）アクリル酸エステル（b 1）の使用量が少なすぎると、レーザーマーキング白色発色性が劣ることがある。

本発明の（B）成分であるアクリル系樹脂としては、アクリル系樹脂 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 ～ 3 0 質量部のゴム質重合体で強化されたゴム強化アクリル系樹脂であってもよい。このゴム質重合体としては、本発明の（A）成分に関する説明中でゴム質重合体（a）として示したものが挙げられる。

本発明の（B）成分であるアクリル系樹脂を製造する方法としては、乳化重合、溶液重合、塊状重合、及び懸濁重合が挙げられる。

本発明の（D）成分は、マレイミド系（共）重合体（D 1）（但し、（B）成分を除く）、及び／又は、芳香族ポリカーボネート樹脂（D 2）である。

（D 1）成分としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-（2-メチルフェニル）マレイミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、等のマレイミド化合物から選ばれる単量体を、1 種単独で或いは 2 種以上を組み合わせで重合して得られた（共）重合体が挙げられる。共重合体である場合には、他の単量体としては、（メタ）アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物等が挙げられる。マレイミド系化合物として、好ましくは N-置換マレイミド系化合物であり、特に好ましくは N-フェニルマレイミドである。また、マレイミド系単量体単位を導入する他の方法は、後イミド化する方法でもよい。マレイミド系単量体単位の含有量は、好ましくは 1 0 ～ 8 0 質量%、より好ましくは 1 5 ～ 7 0 質量%、更に好ましくは 2 0 ～ 6 5 質量%であ

る。

(D 2) 成分の芳香族ポリカーボネート樹脂としては、種々のものを用いることができる。例えば、(1) 種々のジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの反応によって得られるもの(ホスゲン法)でもよいし、(2) ジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応によって得られるもの(エステル交換法)でもよい。また、代表的な芳香族ポリカーボネート樹脂としては、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、即ち、ビスフェノール A とホスゲンとの反応によって得られるポリカーボネート樹脂等である。

(D 2) 成分の粘度平均分子量は、好ましくは 1 3, 0 0 0 ~ 3 2, 0 0 0 であり、より好ましくは 1 4, 0 0 0 ~ 3 1, 0 0 0、更に好ましくは 1 5, 0 0 0 ~ 3 0, 0 0 0 である。

【0 0 3 6】

本発明の(C)成分である黒色系物質としては、波長-反射率曲線で示される 4 0 0 ~ 7 0 0 n m の波長の全領域に対して、反射率が 1 0 % 以下、好ましくは 5 % 以下のものであれば、染料、顔料等特に限定されない。即ち、この 4 0 0 ~ 7 0 0 n m の全領域の波長の光を吸収する物質が好ましく、その例としては、カーボンブラック、黒色酸化鉄、チタンブラック、黒鉛等が挙げられる。これらは 1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0 0 3 7】

本発明の(C)成分に例示したカーボンブラックとしては、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。上記カーボンブラックの粒径は、好ましくは 1 0 ~ 8 0 n m、更に好ましくは 1 2 ~ 4 0 n m である。粒径が小さいほど、樹脂中での分散性が良く、レーザーマーキング発色性が良好である。また、上記カーボンブラックの好ましい比表面積は 2 0 ~ 1, 5 0 0 m²/g である。また、好ましい吸油量は 3 5 ~ 3 0 0 m l / 1 0 0 g、好ましい p H は 2 ~ 1 0 である。

【0 0 3 8】

本発明の(C)成分に例示した黒色酸化鉄は、一般に F e₃O₄ や F e O · F e₂O₃ で表される鉄の酸化物である。上記黒色酸化鉄の粒径は、好ましくは 0. 3

～ 0. 8 μ m、更に好ましくは 0. 4 ～ 0. 6 μ m である。また、その形状は、球状、立方状、針状等いずれをも使用できるが、立方状が好ましい。

【 0 0 3 9 】

本発明の (C) 成分に例示したチタンブラックは、二酸化チタンを還元することによって得られる化合物である。チタンブラックの粒径は、好ましくは 0. 1 ～ 6 0 μ m、更に好ましくは、1 ～ 2 0 μ m である。

【 0 0 4 0 】

本発明の請求項 1 の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の各成分の含有量について記す。

(A) 成分は、3 0 ～ 9 0 質量%、好ましくは 3 0 質量% ～ 7 0 質量% 未満、更に好ましくは 3 1 ～ 6 9 質量% である。(A) 成分が 3 0 質量% 未満であると、衝撃強度が劣り、一方、9 0 質量% を越えると、白色発色性が劣る。

(B) 成分は、1 0 ～ 7 0 質量%、好ましくは 3 0 質量% 越 ～ 7 0 質量%、更に好ましくは 3 1 ～ 6 9 質量% である。(B) 成分が 1 0 質量% 未満であると、白色発色性が劣り、一方、7 0 質量% を越えると衝撃強度が劣る。

但し、(A) + (B) = 1 0 0 質量% である。

(C) 成分は、(A) 成分と (B) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して、0. 0 1 ～ 5 質量部、好ましくは 0. 0 1 ～ 3 質量部、更に好ましくは 0. 0 3 ～ 3 質量部である。(C) 成分が 0. 0 1 質量部 未満であると白色発色性能が劣り、一方、5 質量部を越えると白色発色性や衝撃強度が劣る。

【 0 0 4 1 】

本発明の請求項 3 の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の各成分の含有量について記す。

(A) 成分は、3 0 ～ 9 0 質量%、好ましくは 3 0 質量% ～ 6 5 質量% 未満、更に好ましくは 3 1 ～ 6 4 質量% である。(A) 成分が 3 0 質量% 未満であると衝撃強度が劣り、一方、9 0 質量% を越えると白色発色性が劣る。

(B) 成分は、9 ～ 6 5 質量%、好ましくは 3 0 質量% 越 ～ 6 5 質量%、更に好ましくは 3 1 ～ 6 4 質量% である。(B) 成分が 9 質量% 未満であると白色発色性が劣り、一方、6 5 質量% を越えると衝撃強度や耐熱性が劣る。

(D) 成分は、1～65質量%、好ましくは5質量%～40質量%未満、更に好ましくは5～38質量%である。(D)成分が1質量%未満であると耐熱性が劣り、一方、65質量%を越えると衝撃強度や白色発色性が劣る。

但し、(A) + (B) + (D) = 100質量%である。

(C) 成分は、(A) 成分、(B) 成分、及び (D) 成分の合計100質量部当たり、0.01～5質量部、好ましくは0.01～3質量部、更に好ましくは0.03～3質量部である。(C) 成分が0.01質量部未満であると白色発色性が劣り、一方、5質量%を越えると白色発色性や衝撃強度が劣る。

上記請求項1又は3の白色発色用レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物中のゴム質重合体(a)の量は、好ましくは5～40質量%、更に好ましくは5～35質量%、特に好ましくは7～25質量%である。ゴム質重合体(a)の含有量が上記の範囲にあると、耐衝撃性と剛性の物性バランスに優れる。

【0042】

本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、発色部の耐久性を向上させるために、平均粒子径が0.05～150 μm の粒子及び／又はエポキシ基含有重合体等を添加することができる。添加量は、本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、更に好ましくは0.05～8質量部である。

【0043】

上記で添加する粒子としては、例えば、無機系粒子、有機系粒子及び無機－有機複合粒子等が挙げられる。

ここで、無機系粒子としては、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、タルク、二酸化チタン、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、又はそれらを主成分とする化合物等が挙げられる。

また、有機系粒子としては、ポリスチレン系架橋粒子、ジビニルベンゼン系架橋粒子、ポリメタクリル酸メチル系架橋粒子、スチレン・メタクリル酸メチル系架橋粒子、高級脂肪酸の無機塩等が挙げられる。

また、無機－有機複合粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ等の無機物質

がポリマー内部に分散した粒子、ポリマー表面をシリカ等の微粒子が吸着した粒子等が挙げられる。

上記で例示した粒子は、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

上記の粒子に於いて、主成分の含有量は、好ましくは 5 0 質量%以上、更に好ましくは 6 0 質量%以上である。

なお、発色部の耐久性の向上或いは分散性を向上させるための粒子としては、上記で例示した成分に限られず、以下に示す添加剤の成分によっても、本発明の目的を達成することができる。

【 0 0 4 4 】

即ち、本発明の熱可塑性樹脂組成物を成形する際に加わる熱によって、前記した平均粒子径を備えることとなる微粒子を形成する成分を含有させることができる。例えば、シリコンオイル、熱硬化性ポリマー粒子等である。

ここで、シリコンオイルとしては特に限定されず、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、変性シリコンオイル等が挙げられる。分子量等は特に限定されない。

なお、この場合に形成された粒子は、軟化点が 1 0 0 ℃以上であることが好ましい。更に、レーザーマーキングの際に照射されるレーザーによって微粒子を形成する成分を含有させてもよい。

【 0 0 4 5 】

発色部の耐久性を向上させるために添加してもよい前記エポキシ基含有重合体としては、エポキシ基含有不飽和化合物からなる単量体単位を 5 ～ 7 0 質量%含有するものが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、さらに、目的、用途に応じて、各種添加剤、例えば、充填剤、耐候剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の金属石鹸）、カップリング剤等を含有させることができる。

【0 0 4 7】

ここで、上記充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスビーズ、ワラストナイト、ロックファイラー、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、二硫化モリブデン、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー等が挙げられる。これらは、1 種単独で、あるいは2 種以上を組み合わせ、用いることができる。かかる充填剤を配合することによって、本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形体に、剛性、耐熱性（高熱変形温度）等を付与することができる。上記ガラス繊維、炭素繊維等の好ましい大きさは、繊維径が $6 \sim 20 \mu\text{m}$ 、繊維長が $30 \mu\text{m}$ 以上である。

また、上記充填剤の配合量は、本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物 1 0 0 質量部に対して、好ましくは $1 \sim 50$ 質量部、より好ましくは $2 \sim 30$ 質量部である。上記充填剤の配合量が多すぎると、レーザーマーキング性を損なうことがある。

【0 0 4 8】

前記耐候剤としては、有機リン系化合物、有機硫黄系化合物、ヒドロキシル基を含有する有機化合物等が挙げられ、これらは1 種単独であるいは2 種以上を組み合わせ、用いることができる。かかる耐候剤の配合量は、本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物 1 0 0 質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量部、より好ましくは $0.5 \sim 5$ 質量部である。

【0 0 4 9】

前記帯電防止剤としては、ポリエーテル、アルキル基を有するスルホン酸塩等が挙げられ、これらは1 種単独であるいは2 種以上を組み合わせ、用いることができる。上記帯電防止剤の配合量は、本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物 1 0 0 質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量部、より好ましくは $0.5 \sim 5$ 質量部である。

【0 0 5 0】

前記難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、有機リン系難燃剤、含窒素化合物、金属の水酸化物、アンチモン化合物等が挙げられる。

ここで、上記ハロゲン系難燃剤としては、テトラブロモビスフェノール A の

オリゴマー（末端はエポキシ基のまま、あるいはエポキシ基をトリブロモフェノール、メチルアルコール、エチルアルコール等で封止してあってもよい）、臭素化スチレン、後臭素化スチレン、臭素化ポリカーボネートのオリゴマー、テトラブロモビスフェノール-A、デカブロモジフェニルエーテル、塩素化ポリスチレン、脂肪族塩素化合物等が挙げられる。これらのうち、テトラブロモビスフェノール-Aのオリゴマーが好ましく、好ましい分子量は1,000～6,000である。

【0051】

また、前記難燃剤として例示した中の有機リン系難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルチオホスフェート、ハイドロキノビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、トリフェニルホスフェートのオリゴマー等が挙げられる。これらのうち、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）が好ましい。また、有機リン系難燃剤中の、好ましいリン濃度は4～30質量%であり、より好ましくは6～25質量%である。

【0052】

また、前記難燃剤として例示した中の含窒素化合物としては、メラミン、イソシアネートの環化物等が挙げられる。

【0053】

また、前記難燃剤として例示した中のアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、コロイダル五酸化アンチモン等が挙げられる。さらに、金属の水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

【0054】

かかる難燃剤の配合量は、本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、より好ましくは2～30質量部である。難燃剤の配合量が1質量部未満であると、難燃性の付与効

果が不十分であり、一方、50質量部を超えると、耐衝撃性、レーザーマーキング性が劣る。

【0055】

本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物には、さらに、要求される性能、用途に応じて、更に他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂等を配合することができる。その例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・酢酸ビニリデン共重合体、ポリアセタール樹脂、ポリエーテルエステルアミド、ポリアミドエラストマー、ポリアミドイミドエラストマー、ポリエステルエラストマー等を含むことができる。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0056】

上記で例示した熱可塑性樹脂のうち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド等を配合することにより、優れたレーザーマーキング白色発色性を付与することができる。この場合のこれらの重合体の配合量は、本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、更に好ましくは5～50質量部である。

【0057】

また、前記で例示した熱可塑性樹脂のうち、ポリアミドエラストマー、ポリエーテルエステルアミド等を配合することにより、永久帯電防止性を付与することができる。この場合のこれらの重合体の配合量は、本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、更に好ましくは1～20質量部である。

【0058】

本発明のレーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、各種押出機、バンバリミキサー、ニーダー、ロール、フィーダルーダー等を用いて、各成分を混練

りすることにより得られる。好ましい製造方法は二軸押出機を用いる方法である。各成分を混練りする際は、一括して混練りしても、数回に分けて添加混練りしてもよい。

【0059】

本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押出、真空成形、異形押出、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形等によってOA製品、家電製品、車両内装部品、車載用カーナビゲーション等の機器のハウジング、CDプレーヤー、MDプレーヤー等音響機器のハウジング、各種ボタン、各種スイッチ、各種ハウジング、シャーシ、トレイ等の各種成形体とすることができる。

【0060】

上記成形体の表面にレーザー光を照射することによって、鮮明な白色を発色させることができる。ここで、レーザー光としては、He-Neレーザー、Arレーザー、CO₂レーザー、エキシマレーザー等の気体レーザー、YAGレーザー等の固体レーザー、半導体レーザー、色素レーザー等が挙げられる。これらのうち、CO₂レーザー、エキシマレーザー、YAGレーザーが好ましい。YAGレーザー光の主たる波長は、1,064nmである。

レーザーマーキングで発色させた印字部分は印刷によって得られたものよりも耐候性が優れ、更に、耐摩耗性にも優れるので印刷よりもはるかに実用上好ましい。

【0061】

本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物を用いて得られた成形体にレーザー光を照射したときに発色する現象について、その機構は明らかではないが、次のように考えられる。

即ち、成形体に含まれる黒色物質、例えばカーボンが、レーザー光を吸収して、照射部に存在するカーボンが気化する。これにより、照射部における黒色物質が無くなり、もしくは少なくなつて、レーザー光の照射部が白色となる。

【0062】

また、他の機構としては、黒色物質がレーザー光を吸収して光を熱変換し、発

生した熱が、成形体に含まれる（メタ）アクリル酸エステル成分を分解し発泡させ、該発泡した部分がレーザー光の照射されなかった部分と屈折率が異なることによって、黒色とはならず、白色を発色することとなる。

このような発泡現象は、レーザー光の波長、出力によってその度合いは異なるが、未照射部分より盛り上がることもある。その高さは、通常、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であるが、 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ であれば、レーザーマーキング発色、照射（印字）部分の認識がより鮮明となる。また、この発泡高さを利用して、点字用製品を製造することも可能である。なお、レーザー光の照射により成形体の表層部にも発泡現象が生ずる。発泡現象の生じる深さは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。

【0063】

本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物の白色発色性の耐久性とは、レーザー照射により盛り上がった時に発泡による形成で盛り上がった部分（白文字形成部）の表面が、キータッチされることにより潰れて認識しにくくなることをいう。

【0064】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に詳述するが、本発明は、その要旨を越えない限り、下記に掲げる例に何等制約されるものではない。なお、下記の実施例及び比較例において部及び％は、特に断らない限り質量部及び質量％である。

【0065】

1. 評価方法：

本実施例において用いられる評価方法は以下のとおりである。

（1）成形体の外観評価：

各成分を配合して得られる組成物を用い、射出成形機により、縦 40 mm 、横 100 mm 、厚さ 2.5 mm の板状成形体を作製し、その外観を目視にて評価した。判断基準は下記の通りである。

○；良好、

×；劣る（外観上問題あるものと判断される）。

【0 0 6 6】

(2) 耐衝撃性：

上記(1)で得られた板状成形体を測定試料として、デュポンインパクト測定装置を用いて、荷重 2 0 0 g f を高さ 4 0 c m から落下させ、評価した。

○；割れないため問題なし，

×；割れてしまい、問題となる可能性がある。

【0 0 6 7】

(3) レーザーマーキング性の評価：

上記(1)で得られた板状の成形体の表面を、カールバーゼル社製の「レーザーマーカー スターマーク 6 5 W (Y A G レーザー光)」を用いてレーザーマーキングした。照射することにより白色発色する部分の発色性、認識性、及び鮮明さを目視で判断した。判断基準を以下に示す。

○；良好（鮮明で且つ認識性の良好な印字発色を呈する），

△；認識性又は鮮明さが劣る，

×；不良（認識性及び鮮明さに劣る）。

【0 0 6 8】

(4) レーザーマーキング処理面耐久試験評価：

上記(3)でレーザーマーキングした成形体を用い、マーキング処理を施した面（縦 3 0 m m、横 3 0 m m）に対して、2 k g 荷重で繰り返し 1, 0 0 0, 0 0 0 回の打鍵試験を実施し、試験後の外観評価を目視にて判断した。

○；良好，

△；良好（実用上問題ない），

×；劣る（鮮明度及び認識性に劣り問題あるものと判断される）。

【0 0 6 9】

2. 本発明の (A) 成分であるゴム強化熱可塑性樹脂の調製：

(1) 製造例 1. ゴム強化共重合樹脂 (a 1 - (1)) の製造：

攪拌機を備えた内容積 7 リットルのガラス製フラスコに、イオン交換水 1 0 0 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1. 5 部、t - ドデシルメルカプタン 0. 1 部、ゴム質重合体として平均粒径 2 8 0 n m のポリブタジエン 1 5 部（

固形分換算)、スチレン 15 部、アクリロニトリル 5 部を加え、攪拌しながら昇温した。温度が 45℃に達した時点で、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.1 部、硫酸第 1 鉄 0.003 部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート・2 水和物 0.2 部及びイオン交換水 15 部よりなる活性剤水溶液、並びにジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.1 部を添加し、1 時間反応を続けた。

その後、イオン交換水 50 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 部、*t*-ドデシルメルカプタン 0.1 部、ジイソプロピルハイドロパーオキサイド 0.2 部、スチレン 50 部、アクリロニトリル 15 部からなる混合物を 3 時間にわたって連続的に添加し、重合反応を続けた。添加終了後、更に攪拌を 1 時間続けたのち、2,2-メチレンビス-(4-エチレン-6-*t*-ブチルフェノール) 0.2 部を添加し、反応生成物をフラスコより取り出した。反応生成物のラテックスを、塩化マグネシウム 2 部で凝固し、反応生成物をよく水洗したのち、75℃で 24 時間乾燥し、ゴム強化共重合樹脂 (a1-(1)) の白色粉末を得た。得られた樹脂の組成は、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル=15/65/20 (%) であった。重合転化率は 97%、グラフト率は 40%、極限粘度は 0.55 dl/g であった。

【0070】

(2) 製造例 2. ゴム強化共重合樹脂 (a1-(2)) の製造:

ゴム質重合体として平均粒径 310 nm のポリブタジエンを用い、製造例 1 と同様にして、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル=40/42/18 (%) の組成を有するゴム強化共重合樹脂 (a1-(2)) を得た。グラフト率は 50%、極限粘度は 0.45 dl/g であった。

(3) 共重合体 (a2-(1)):

スチレン・アクリロニトリル共重合体〔重合比 75/25 (%)〕を用いた。極限粘度は 0.5 dl/g であった。

【0071】

3. 本発明の (B) 成分であるアクリル系樹脂:

(1) B-(1); 三菱レイヨン社製 ACRYPET VH。

(2) B-(2) ; 三菱レイヨン社製 ACRYPET IRD70。

(3) B-(3) ; メタクリル酸メチル / スチレン / アクリルニトリル共重合体 = 50 / 30 / 20 (%) の共重合体 (極限粘度 0. 5 d l / g) 。

【 0 0 7 2 】

4. 本発明の (D) 成分：

(1) D-(1) ; スチレン・N-フェニルマレイミド共重合体 [N-フェニルマレイミド含有量 32 %、後イミド化品] 。

(2) D-(2) ; 芳香族ポリカーボネート樹脂 (粘度平均分子量 ; 22, 000) 。

5. 本発明の (C) 成分である黒色系物質：

(1) カーボンブラックを用いた。

【 0 0 7 3 】

6. 実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 4：

表 1 に示す配合処方で、混合し、単軸押出機を用いて、220 ~ 240℃の温度で熔融混練りし、射出成形により評価用試験片を得た。この評価用試験片を用いて上記の各種評価を行い、その結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 4 】

7. 実施例の効果：

実施例 1 ~ 7 は本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑製樹脂組成物であり、本発明の目的を達成している。

比較例 1 は、(A) 成分が本発明の範囲未満、(B) 成分が本発明の範囲を越えた例であり、耐衝撃性が劣る。

比較例 2 は、(A) 成分が本発明の範囲を越え、(B) 成分が本発明の範囲未満の例であり、白色発色性が不良であった。耐久性評価は省略した。

比較例 3 は本発明の範囲外の (B) 成分を用いた例であり、白色発色性及び耐久性が不良であった。

比較例 4 は (C) 成分が本発明の範囲未満の例であり、白色発色性が不良であった。耐久性評価は省略した。

【 0 0 7 5 】

【表 1】

配合処方	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
(A)成分(部)(ABS)											
a1-(1)	60										
a1-(2)		35	35	35	30	40	35	8	30	35	35
a2-(1)		25	25	10	20	30	10	17	61	20	20
(B)成分(部)(PMMA)											
B-(1)	40	40		40	50	30	40	75	9		40
B-(2)			40								
B-(3)										45	
(D)成分(部)											
D-(1)				15							
D-(2)							15				
(C)成分(部)											
カーボンブラック	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
評価結果											
成形体外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
レーザーマーキング白色発色性	○	○	○	○	○	○	○	○	×～△	×～△	×～△
レーザーマーキング耐久性	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—

【0 0 7 6】

【発明の効果】

本発明の白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物は、これを用いて

得られる成形体に優れた耐衝撃性を付与しつつレーザー光の照射による鮮明で且つその耐久認識性の高いマーキングを現出することができる。そして、上記のような優れたマーキングの可能な成形体を与えることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レーザー光照射により鮮明な白色マーキングを現出でき、外観、耐衝撃性及び耐久認識性に優れる成形体を与える熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記の（A）成分 3 0 ～ 9 0 質量％と、（B）成分 1 0 ～ 7 0 質量％の、合計 1 0 0 質量部（但し、（A）＋（B）＝1 0 0 質量％）に対して、（C）成分 0 . 0 1 ～ 5 質量部を含有することを特徴とする白色発色レーザーマーキング用熱可塑性樹脂組成物。（A）成分＝ゴム強化熱可塑性樹脂、（B）成分＝（メタ）アクリル酸エステル（b 1）6 0 ～ 1 0 0 質量％と他の共重合可能な単量体（b 2）1 ～ 4 0 質量％（b 1＋b 2＝1 0 0 質量％）を重合して得られるアクリル系樹脂、（C）成分＝黒色系物質。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 1 6 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 6 0 2 1 5 7 5]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 9 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋一丁目 1 8 番 1 号

氏 名

テクノポリマー株式会社